

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-024313

(43)Date of publication of application : 29.01.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 09-193410

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 04.07.1997

(72)Inventor : TOMITA MASAMI
ASAHINA YASUO
FUSHIMI HIROYUKI
KATO MITSUTERU
SUZUKI TOMOMI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC COLOR TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a full-color toner which shows good fixing property, high gloss and transparency without applying oil on a fixing roller and which sufficiently prevents high temp. offset.

SOLUTION: This toner consists of at least two kinds of binder resins, a coloring agent and a wax. The two kinds of binder resins consist of a binder resin (A) having 1×10^4 to 5×10^4 weight average mol.wt. (Mw), 2 to 5 ratio (Mw/Mn) of Mw to number average mol.wt. (Mn), and 90 to 100° C softening point, and a binder resin (B) having 2×10^4 to 10×10^4 Mw, 3.5 to 10 Mw/Mn and 105 to 135° C softening point.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-24313

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl. G 0 3 G 9/087 9/09 9/08	識別記号	F I G 0 3 G 9/08 3 2 1 3 3 1 3 3 3 3 6 1 3 6 5
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 12 頁)		
(21) 出願番号 特願平9-193410	(71) 出願人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号	
(22) 出願日 平成 9 年(1997) 7 月 4 日	(72) 発明者 宮田 正実 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内	
	(72) 発明者 朝比奈 安雄 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内	
	(72) 発明者 伏見 寛之 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内	
	(74) 代理人 弁理士 武井 秀彦	
	最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電子写真用カラートナー

(57) 【要約】

【課題】 フルカラートナーにおいて、定着ローラにオイルを塗布することなく、良好な定着性を示し、光沢性、透明性が高く、高温オフセットが十分に防止される、フルカラートナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも2種の結着樹脂、着色剤、ワックスからなるカラートナーにおいて、前記2種の結着樹脂が、重量平均分子量(Mw)が1万~5万、かつ数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2~5、かつ軟化点が90~100℃の結着樹脂Aと、Mwが2万~10万、かつMw/Mnが3.5~10、かつ軟化点が105~135℃の結着樹脂Bを合わせ含有することを特徴とするカラートナー。

(2)

特開平11-24313

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の結着樹脂、着色剤、ワックスからなるカラートナーにおいて、前記2種の結着樹脂が、重量平均分子量(Mw)が10000~50000、かつ数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2~5、かつ軟化点が90~100℃の結着樹脂Aと、Mwが2万~10万、かつMw/Mnが3.5~10、かつ軟化点が105~135℃の結着樹脂Bを合わせ含有することを特徴とする電子写真用カラートナー。

【請求項2】 前記結着樹脂A、Bがポリエステル樹脂、ポリオール樹脂のうち、何れかの樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載のカラートナー。

【請求項3】 前記ワックスが、結着樹脂に非相溶であり、エステル系またはオレフィン系で、融点が65~90℃であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用カラートナー。

【請求項4】 前記ワックスの結着樹脂中での平均分散粒径が0.3~3μmであることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用カラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は定着装置にオイルを必要としない電子写真用カラートナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いたハードコピーの技術は白黒からフルカラーへの展開が急速になされつつあり、フルカラーの市場は特に拡大している。フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーまたはそれに黒色を加えた4色を用いてすべての色の再現を行なうものである。その一般的な方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回繰り返し、レジストレーションを合せつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わせられ、ただ一回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得られる。このような複数回の現像を行い、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー像の重ね合わせを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性はきわめて重要な要素である。即ち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射をできる限り抑え、過度の光沢性やつやが必要である。また、トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現性の広いカラートナーでなければならない。

【0003】 一方、カラートナーの定着に用いられる定着器は、表面剥離性の優れた材料を用いたローラを用いるものの、ローラ表面にオイルを塗布したものが殆どで

ある。ところが、離型性を増すための多量のオイル塗布は、転写紙のオイル汚れ、コストアップ、オイルを収納するタンクのスペースが必要になり、定着器が大型化する等の問題がある。一般に、カラートナーの定着にオイルを塗布する理由は、以下のとおりである。即ち、一般にカラートナーは、白黒プリント用の黒トナーに対して、定着加熱時に、より熱溶解性を増し、低粘度化して、光沢や透明性を得る必要がある。しかし、このような樹脂を用いたトナーは、熱溶解時の分子間凝集力が低下しやすくなるため、定着熱ローラを通過時に、熱ローラへのトナーの付着性が増して高温オフセット現象が発生する。したがって、この高温オフセットを防止するために、定着ローラにオイルを塗布して定着ローラへのトナーの付着性を低減することが一般的である。また、定着ローラへオイルを塗布しない、いわゆるオイルレストナーが試みられており、一般的にワックスをトナー中に分散させることが提案されている。

【0004】 しかし、カラートナーの場合、前述のように低粘度化したトナーからワックスが十分に染み出す必要があり、オフセットを防止することが困難である。また、白黒プリント用の黒トナーのように高粘性のトナーの場合には、トナー熱溶解時の分子間凝集力が高いため、ワックスが少量染み出すことでオフセットが防止できるが、十分なトナーの溶解は行われておらず、光沢や、透明性が不十分である。以上から、オイルを用いない定着装置に使用可能で、耐オフセット性、十分な光沢性、透明性を有するカラートナーは得られていないのが現状である。

【0005】 例えば、特公平8-12475号公報には、エーテル化ジフェノール成分、炭化水素基置換された2価のカルボン酸またはその誘導体、3価以上のポリカルボン酸又は/及びポリオール酸、またはその誘導体成分からなり、見掛け粘度、DSC吸熱ピークを限定したポリエステル樹脂を用いたカラートナーが記載されており、特開昭51-144625号公報には、軟化点80~150℃のポリエステル樹脂と、分子量500~2000の固形シリコンワニスの樹脂混合物に一定の顔料を加えたマゼンタトナーが記載されており、特開平5-158281号公報には、分散液の樹脂7~30%の結着樹脂を用いたトナーが記載されているが、これらは、結着樹脂として弱い架橋した樹脂を使用しているものの、オイルレスで耐オフセット性は不十分である。

【0006】 また、特開平5-158282号公報には、イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分(a)、トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分(b)、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分(c)、プロポキシ化又は/及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール(d)から生成され、水酸基価が10~20、Mw:1

(3)

特開平11-24313

3

3000~20000、 M_n :5000~8000、 $M_w/M_n=2\sim3$ 、5のポリエステル樹脂を含有するカラートナー及びカラー画像形成方法記載されているが、しかし、この技術によれば、オイルレスにおける耐オフセット性は不十分である。

【0007】また、特開平7-219274号公報には、ポリオレフィンワックスと顔料の含水ペーストを顔料分散用樹脂溶液中に混入後加熱処理された顔料分散樹脂を含有し、結着樹脂と顔料分散用樹脂のSP値の差が1.5~0.5とし、ポリオレフィンワックスの結着樹脂中への高分散化を狙ったカラートナーが記載されており、特開平7-311479号公報には、そのようなトナーを用い、定着ローラとして表面層にフッ素樹脂で被覆された弾性層を用いたものが記載されているが、しかし、オイルレス性を付与するためにポリオレフィンワックスの効果のみを期待するのでは十分ではない。

【0008】特開平7-333903号公報には、 M_n :2500~3500、 M_w :50000~300000のTHF（テトラヒドロフラン）不溶分を含有しないポリエステル樹脂含有トナーが記載されているが、しかし、この場合も微量のオイル塗布を必要としており、オイルレス化は不十分である。

【0009】特開平7-333903号公報には、ワックス及びTHF不溶分15~40%で、多価アルコール成分を限定したポリエステル樹脂を用い、結着樹脂とワックスの屈折率の差を限定したものが記載されているが、しかし、THF不溶分が多く、高い光沢を得ることが困難である。

【0010】特開平8-50367号公報には、ワックス含有トナーにおいて、ワックスの分子量が350~850と900~4000の各々の範囲に極大値を有し、 M_w :350~4000、 M_n :200~4000のエステルワックス含有トナーが記載されているが、しかし、ワックスの特性を限定するだけでは、十分なオイルレス性は得られない。

【0011】特開平8-50368号公報には、トータルの炭素数が同一のエステル化合物が50~95重量%エステルワックスに含有したワックス含有トナーが記載されているが、しかし、ワックスの特性を限定するだけでは、十分なオイルレス性は得られない。

【0012】特開平3-39971号公報には、トルエン不溶分を含まず、分子量500~2000と、10000~100000の範囲にピークを有し、 M_w :10000~80000、 M_n :1500~8000で、 $M_w/M_n>3$ の樹脂含有カラートナーが記載されているが、しかし、オイルレス化は不十分である。

【0013】特開平4-57062号公報には、フローテスター溶解粘度10'ボアズの軟化温度が90~120℃で、 M_w : $1.5\times 10^4\sim 5\times 10^4$ 、 M_n : $2\times 10^3\sim 1\times 10^4$ で、 $M_w/M_n=5\sim 15$ の樹脂含有

4

カラートナーが記載されているが、しかし、この場合もオイルレス化は不十分である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術に鑑み、電子写真用フルカラートナーであって、定着ローラにオイルを塗布することなく、良好な定着性を示し、光沢性、透明性が高く、高温オフセットが十分に防止されるフルカラートナーを提供することにある。

10 【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明の（1）「少なくとも2種の結着樹脂、着色剤、ワックスからなる電子写真用カラートナーにおいて、前記2種の結着樹脂が、重量平均分子量（ M_w ）が10000~50000、かつ数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）が2~5、かつ軟化点が90~100℃の結着樹脂Aと、 M_w が2万~10万、かつ M_w/M_n が3.5~10、かつ軟化点が105~135℃の結着樹脂Bを合せ含有させることを特徴とする電子写真用カラートナー。」、（2）「前記結着樹脂A、Bがポリエステル樹脂、ポリオール樹脂のうち、何れかの樹脂からなることを特徴とする前記（1）項記載の電子写真用カラートナー。」、（3）「前記ワックスが結着樹脂に非相溶であり、エステル系又はオレフィン系で、融点が65~90℃であることを特徴とする前記（1）項記載の電子写真用カラートナー。」、（4）「前記ワックスの結着樹脂中での平均分散粒径が、0.3~3 μm であることを特徴とする前記（1）項記載の電子写真用カラートナー。」によって解決される。

30 【0016】以下、本発明の内容を具体的に説明する。電子写真におけるカラー画像を得るための加熱定着ローラを用いた加圧定着方式において、本発明者らが検討した結果、前記（1）に記載の構成からなるカラートナーを用いることにより、定着ローラにオイルの塗布を行わなくても、十分な耐オフセット性を得ることが可能となった。即ち、重量平均分子量（ M_w ）が10000~50000、かつ数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）が2~5、かつ軟化点が90~100℃の結着樹脂Aと、 M_w が2万~10万、かつ M_w/M_n が3.5~10、かつ軟化点が105~135℃の結着樹脂Bを合せ含有することにより、定着時にトナーが低粘度化し、十分な溶融が起こるために、光沢や透明性を得ることが可能となり、さらに分子間の凝集力の低下が起これにくく、オフセットが発生しにくくなる。

40 【0017】また、結着樹脂A、Bの M_w は、上記の範囲であることが好ましく、上記範囲よりも低い場合には、オフセットが発生しやすくなり、さらにトナーの保存時にブロッキングが発生しやすくなる。また、 M_w/M_n が上記範囲よりも狭い場合や、軟化点が上記範囲よりも低い場合も同様である。逆に、上記範囲よりも M_w

(4)

特開平11-24313

5

が高く、 M_w/M_n が広く、軟化点が高い場合には、光沢や透明性が不十分となる。また、結着樹脂AとBの配合比率は、20:80~80:20の重量比とすることで本発明の目的を十分に達成することが可能となる。

【0018】一方、1種類の結着樹脂を用い、上記結着樹脂特性の中間的なものを用いた場合には、十分な耐オフセット性、光沢、透明性を得ることが困難である。さらに、用いる結着樹脂は、特にポリエステル樹脂及び/又はポリオール樹脂の何れかとするこで、より満足裡に本発明の目的を達成することが可能となる。さらにまた、本発明のトナーに用いられるワックスとして、エステル系又はオレフィン系のものを選び、さらに、結着樹脂とは非相溶の融点65~90℃のワックスが結着樹脂中に分散されている場合には、定着時にワックスがトナー表面から染み出して、定着ローラにオイルを塗布しない状態においても、十分な耐オフセット性を有する。ここでワックスは、結着樹脂と非相溶であることが好ましく、相溶する場合には、定着時のワックスの染み出し効果がなくなり、オフセットが発生しやすくなる。また、ワックスの融点は上記範囲であることが好ましく、上記範囲よりも低い場合には、トナーの保存時のブロッキングが発生しやすくなり、オフセットが発生しやすくなる場合がある。逆に上記範囲よりも高い場合には、定着ローラ温度が低い領域でオフセットが発生しやすくなる場合がある。

【0019】なお、結着樹脂の軟化点は以下のように測定した。高架式フローテスター（CF T-500、島津製作所製）を用い、ダイスの細孔の径1mm、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件で、1cm³の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とする。

【0020】なお、結着樹脂の分子重量測定は以下のとおりに行った。

*（GPCによる分子重量測定）40℃の恒温槽中でカラムを安定させ、溶融液としてTHF（テトラヒドロフラン）を1ml/minの流速で流し、試料濃度を0.05~0.5重量%に調整した試料のTHF溶液を200μl注入して測定を行なう。試料の分子重量はあらかじめ作成した検量線に基づき、リテンションタイムから決定した分子重量分布より算出した。この時の検量線は数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成したものである（分析カラム：Excel pak SEC-G14/G16/G18（横河アナリティカルシステムズ（株）製）。また、ワックスの結着樹脂中での平均分散粒径は、0.3~3μmであることが好ましく、これよりも小さい場合は、定着時にオフセットの発生する場合があり、これよりも大きい場合は、透明性の悪化や、トナーの保存時にブロッキングの発生といった現象が起こりやすくなる。

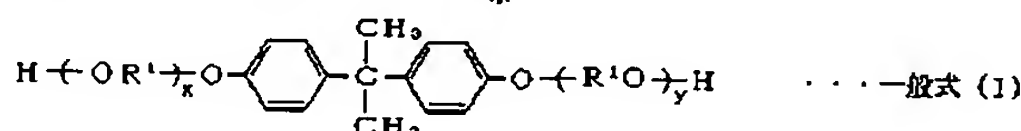
【0021】また、ワックスの融点は以下のとおりに測定した。即ち、理学電機製のRigaku THERMOFLEX TG8110型により、昇温速度10℃/minの条件にて測定し、吸熱曲線の主体極大ピークを融点とする。

【0022】また、ワックスの結着樹脂の平均分散粒径は以下の通りに測定した。トナーの溶融混練後のサンプルを透過型電子顕微鏡を用いて倍率10万倍での視野におけるワックスの分散（長軸と短軸の平均値を分散粒径とする）粒径を50点測定し、その平均値を平均分散粒径とした。また、結着樹脂としては、特にポリエステル樹脂及び/又はポリオール樹脂が好ましいが、本発明に用いられるものとしては以下のものが特に好ましい。

《ポリエステル樹脂》

【0023】

【化1】

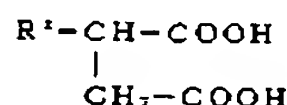


（式中、 R^1 は、炭素数2~4のアルキレン基であり、 x 、 y は正の整数であり、その和の平均値は2~16である。）

※【0024】

【化2】

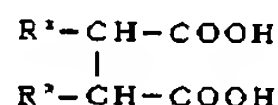
※40



...一般式 (II)

【0025】

★★【化3】



...一般式 (IId)

（式中、 R^2 、 R^3 は炭素数4~20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。）

一般式 (I) で示されるジオール成分と、(ロ) 2価以

上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる上記一般式 (II)、又は一般式 (III)、で示される2価カルボン酸もしくは

(5)

特開平11-24313

7

8

その無水物を含有する酸成分、もしくは、トリメリット酸か、その無水物も含有する酸成分とを縮合重合して得られるポリエステル樹脂である。また、(ロ)の残余成分として、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、及びそれらの無水物、及びそれらの低級アルキルエステル等の化合物が使用できる。また、一般式(II)又は一般式(III)で示される化合物として、*n*-ドデセニルコハク酸、*n*-ドデシルコハク酸、*n*-ブチルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、イソオクチルコハク酸等のコハク酸誘導体が挙げられ、特に、トナーとしての低温時の定着性が十分で、さらに光沢も向上する。

【0026】また、前記一般式(1)で示されるジオールの例としては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエステル(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(16)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、等が挙げられる。

【0027】なお、ジオール成分に下記のような2官能以上のポリヒドロキシ化合物を約5モル%以下使用することもできる。エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエーテル化ポリヒドロキシル化合物等。上記ポリエステル樹脂は、通常ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中で180~250℃の温度で縮合することによって製造することができる。

【0028】また、ポリオール樹脂は、各種のタイプのもので使用できるが、本発明に用いられるものとして、以下のものが特に好ましい。特にポリオール樹脂として、①エポキシ樹脂と、②2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルと、*

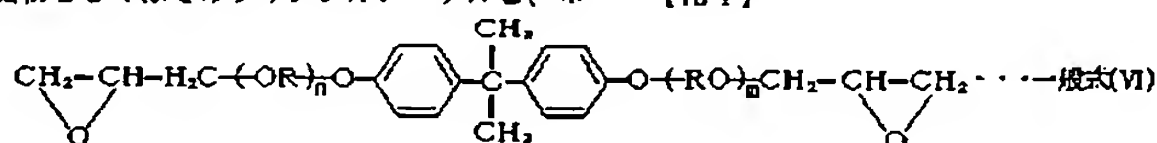
* ③エポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、④エポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオールを用いることが好ましい。さらにまた、④のエポキシ樹脂は、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることが特に好ましい。このポリオール樹脂は、良好な光沢、透明性を付与し、耐オフセット性に効果がある。

【0029】本発明に用いられるエポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを結合して得られたものである。エポキシ樹脂は、安定した定着特性や光沢を得るために数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂で、低分子量成分の数平均分子量が360~2000であり、高分子量成分の数平均分子量が3000~10000であることが好ましい。さらに低分子量成分が20~50wt%、高分子量成分が5~40wt%であることが好ましい。低分子量成分が多すぎたり、分子量が360よりさらに低分子の場合には、光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能性もある。また、高分子量成分が多すぎたり、分子量1000よりさらに高分子の場合には、光沢が不足したり、さらには定着性の悪化の可能性もある。

【0030】本発明で用いられる化合物として、即ち、2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物としては以下のものが例示される。エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド及びこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物をエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に下記一般式(VI)で表わされるビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。

【0031】

【化4】



(ここでRは、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、

また、*n*、*m*は繰り返し単位の数であり、各々1以上であって、*n*+*m*=2~6である。)

【0032】また、2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルが、ポリオール樹脂に対して10~40wt%含まれていることが好ましい。ここで量が少ないとカールが増すなどの不具合が生じ、また、*n*+*m*が7以上であったり量が多すぎると、光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能

性がある。本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物としては、1価フェノール類、2級アミン類、カルボン酸類がある。1価フェノール類としては以下のものが例示される。即ち、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、*p*-クミルフェノール等が挙げられる。2級アミン類としては、ジエチルアミン、ジオプロ

9

ビルアミン、ジブチルアミン、N-メチル（エチル）ピペラジン、ピペリジン等が挙げられる。また、カルボン酸類としては、プロピオン酸、カブロン酸等が挙げられる。

【0033】本発明の主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレンオキシサイド部を有するポリオール樹脂を得るためには、種々の原材料組み合わせが可能ではある。例えば、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物をジハライドやジイソシアネート、ジアミン、ジチオール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち、2価のフェノールを反応させるのが反応安定性の点で最も好ましい。また、ゲル化しない範囲で多価フェノール類や多価カルボン酸類を2価フェノールと併用するのも好ましい。ここで、多価フェノール類、多価カルボン酸類の量は全量に対し15%以下、好ましくは10%以下である。

【0034】本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物としては、2価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類が挙げられる。2価フェノールとしてはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールが挙げられる。また、多価フェノール類としてはオルソクレゾールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1-（ α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル）ベンゼンが例示される。多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水トリメット酸が例示される。また、これらのポリエステル樹脂やポリオール樹脂は、高い架橋密度を持たせると、透明性や光沢度が得られにくくなり、好ましくは、非架橋もしくは弱い架橋（THF不溶分5%以下）とすることが好ましい。

【0035】また、さらに、結着樹脂に非相溶のワックスがエステル系またはオレフィン系のワックスとすることで、特に耐オフセット性が向上することが明らかとなった。これらのワックスは、結着樹脂に非相溶でありながら均一に分散されることからトナーの定着時に耐オフセット性を示し、特にポリオール樹脂やポリオール樹脂を結着樹脂として用いた場合にその効果が高い。なお、ここでエステル系ワックスとしては、エステル結合を有するワックスのことを示し、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然ワックス、及びモンタンワックス等を示し、オレフィン系のワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等を示す。

【0036】次に、本発明に用いられるその他の材料について説明する。まず、結着樹脂としては、本発明の特性からなる結着樹脂A、Bに加えて、以下のものを添加

(6)

特開平11-24313

10

することができる。ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂等。

【0037】次に、着色剤としては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック色のトナーを得ることが可能な染料が使用できる。例えば、カーボンブラック、ランプブラック、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、等の染料等、従来公知のいかなる染料をも単独或いは混合して使用し得る。これらの着色剤の使用量は結着樹脂に対して、通常1~30重量%、好ましくは3~20重量%である。

【0038】また、トナーに帯電を付与する目的で帯電制御剤を用い、安定した帯電量を得ることが好ましい。この場合の帯電制御剤としては、カラートナーの色調を損なうことのない透明色から白色の物質を添加し、負極性もしくは正極性にトナーを安定化付与することが好ましい。具体的には、正極性のものとして、4級アンモニウム塩類、イミダゾール金属錯体や塩類、等が用いられ、負極性のものとして、サリチル酸金属錯体や塩類、有機ホウ素塩類、カリックスアレン系化合物等が用いられる。

【0039】また、本発明のトナーの粒径は体積平均粒径で3~10 μ m程度が好ましく、これよりも小粒径の場合には現像時に地汚れの原因となったり、流動性を悪化させ、トナーの補給やクリーニング性を阻害する場合がある。また、これよりも大粒径の場合には画像中のチ

(7)

特開平11-24313

11

12

りや、解像性の悪化等が問題となる場合がある。

【0040】また、外添剤としてトナーの流動性を向上させる目的で、疎水性のシリカや酸化チタン、アルミナ等を添加することが可能である。なお、必要に応じて脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等）や、ポリフッ化ビニリデン、等を添加してもよい。

【0041】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。しかしながら、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、特性測定は以下の通りに行った。

〈オフセット未発生温度範囲〉リコー製カラー複写機ブリテール550を用いて、複写紙（リコー製タイプ6000-70W）に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色、及び中間色としてレッド、ブルー、グリーン、からなるベタ画像を、単色で1.0±0.1（mg/cm²）のトナーが現像されるように調整を行い、定着ローラの温度が可変となるように調整を行って、オフセットの発生しない温度を測定した。なお、定着ローラ*

*にはオイルを塗布しない条件で評価を行なった。

【0042】（光沢度）上記単色画像サンプルにおいて、定着ローラ表面温度が160℃の時のサンプルの光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスメーターにより、入射角60°により計測した。この光沢は、値の高いほど光沢感が出る。フルカラーのコピー画像としては、適度な光沢が好まれ、10～30%程度が好ましい。

【0043】（ヘイズ度）上記単色画像サンプルを、転写紙としてリコー製タイプPPC-DXを用い、定着ローラ表面温度が160℃の時のサンプルのヘイズ度をスガ試験機株式会社製の直読ヘイズコンピューターHGM-2DP型により測定した。このヘイズ度は曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、OHP紙を用いた場合の発色性が良好なものとなる。また、良好な発色性を示すヘイズ度の値は、30%以下が好ましい。

【0044】

実施例1

結着樹脂A

（ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、テレフタル酸、フマル酸から合成されるポリエステル樹脂、Mw：35000、Mn：12000、Mw/Mn：2.9、軟化点92℃）

・・・70重量部

結着樹脂B

（スチレン-アクリル樹脂：ポリスチレン、ブチルアクリレートから合成された樹脂、Mw：75000、Mn：12000、Mw/Mn：6.3、軟化点113℃）

・・・30重量部

ワックス

（マイクロワックス：融点81℃）

・・・4重量部

着色剤

（イエロートナー用）

ジスアゾ系イエロー顔料（C. I. Pigment Yellow 17）

・・・5重量部

（マゼンタトナー用）

キナクリドン系マゼンタ顔料（C. I. Pigment Red 122）

・・・4重量部

（シアントナー用）

銅フタロシアニンブルー顔料（C. I. Pigment Blue 15）

・・・2重量部

（ブラックトナー用）

カーボンブラック

・・・6重量部

帯電制御剤

（サリチル酸誘導体亜鉛塩）

・・・2重量部

【0045】上記の材料を各色毎にブレンダーで十分混合した後、100～110℃に加熱した2本ロールによって熔融混練した。混練物を自然放冷後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、

風力分級装置を用いて各色の母体着色粒子を得た。なお、各色母体着色剤粒子の体積平均粒径は、以下のとおりであった。（体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社製のコールアカウンターモデルTA-IIにより

13

(8)

特開平11-24313

計測した。)

イエロー：7.6 μm マゼンタ：7.4 μm シアン：7.7 μm ブラック：7.8 μm

【0046】さらに、母体若色粒子100重量部に対し、疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行い、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得た。本トナーを、平均粒径50 μm のフェライト粒子にシリコン樹脂を表面コートしたキャ*10

実施例2

結着樹脂A

(ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、テレフタル酸、コハク酸誘導体から合成されるポリエステル樹脂、Mw：40000、Mn：13000、Mw/Mn：3.1、軟化点94℃)

・・・40重量部

結着樹脂B

(ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレンオキシド及びエチレンオキシド付加物、テレフタル酸、コハク酸誘導体、無水トリメリット酸から合成されるポリエステル樹脂、Mw：80000、Mn：13000、Mw/Mn：6.2、軟化点115℃)

・・・60重量部

ワックス

(パラフィンワックス：融点71℃)

・・・5重量部

若色剤及び帯電制御剤

・・・実施例1と同じ

【0049】上記の材料を実施例1と同様に処理を行い、以下の体積平均粒径のトナーを得た。

イエロー：7.2 μm マゼンタ：7.9 μm シアン：7.6 μm ブラック：7.8 μm

※さらに、実施例1と同様に処理を行い、各色トナー、さらに現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実施例1と同様の評価を行った。評価の結果を表1に示す。

30 【0050】

※

実施例3

結着樹脂A

(ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、フマル酸、コハク酸誘導体から合成されるポリエステル樹脂、Mw：30000、Mn：10000、Mw/Mn：3.0、軟化点96℃)

・・・50重量部

結着樹脂B

(ポリオール樹脂：低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エチレンオキシド付加体のグリシジル化物、ビスフェノールF、p-クミルフェノールより合成されたポリオール樹脂、Mw：62000、Mn：9000、Mw/Mn：6.9、軟化点120℃)

・・・50重量部

ワックス

(エステル系ワックス：融点83℃)

・・・6重量部

若色剤及び帯電制御剤

・・・実施例1と同じ

【0051】上記の材料を実施例1と同様に処理を行い、以下の体積平均粒径のトナーを得た。

イエロー：7.4 μm マゼンタ：7.5 μm シアン：7.8 μm 50 ブラック：7.6 μm

(9)

特開平11-24313

15

16

さらに、実施例1と同様に処理を行い、各色トナー、さ *す。

らに現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実 【0052】

施例1と同様の評価を行った。評価の結果を表1に示 *

実施例4

結着樹脂A

(ポリオール樹脂：低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂、高分子ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加体のグリシジル化物、ビスフェノールF、p-クミルフェノールより合成されたポリオール樹脂、Mw：30000、Mn：12000、Mw/Mn：2.5、軟化点95℃)

・・・50重量部

結着樹脂B

(ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、フマル酸、コハク酸誘導体から合成されるポリエステル樹脂、Mw：88000、Mn：11000、Mw/Mn：8.0、軟化点122℃)

・・・50重量部

ワックス

(エステル系ワックス：融点83℃)

・・・5重量部

着色剤及び帯電制御剤

・・・実施例1と同じ

【0053】上記の材料を実施例1と同様に処理を行
い、以下の体積平均粒径のトナーを得た。

イエロー：7.1μm

マゼンタ：7.6μm

シアン：7.9μm

ブラック：7.4μm

20* さらに、実施例1と同様に処理を行い、各色トナー、さ
らに現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実
施例1と同様の評価を行った。評価の結果を表1に示
す。

【0054】

※

実施例5

結着樹脂A

(ポリオール樹脂：実施例3の結着樹脂Bで用いたものと同一組成、Mw：45000、Mn：15000、Mw/Mn：3.0、軟化点98℃)

・・・70重量部

結着樹脂B

(ポリエステル樹脂：実施例3の結着樹脂Aで用いたものと同一組成、Mw：92000、Mn：11000、Mw/Mn：8.4、軟化点120℃)

・・・30重量部

ワックス

(ポリエチレンワックス：融点80℃)

・・・5重量部

着色剤及び帯電制御剤

・・・実施例1と同じ

【0055】上記の材料を実施例1と同様に処理を行
い、以下の体積平均粒径のトナーを得た。

イエロー：7.5μm

マゼンタ：7.2μm

シアン：7.8μm

ブラック：7.4μm

★ さらに、実施例1と同様に処理を行い、各色トナー、さ
らに現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実
施例1と同様の評価を行った。評価の結果を表1に示
す。

【0056】

★

実施例6

結着樹脂A

(ポリエステル樹脂：実施例3の結着樹脂Aで用いたものと同一サンプル)

・・・50重量部

結着樹脂B

(ポリオール樹脂：実施例3の結着樹脂Bで用いたものと同一組成、Mw：28000、Mn：7800、Mw/Mn：3.6、軟化点133℃)

(10)

特開平11-24313

17

18

ワックス

(エステル系ワックス：融点83℃)

着色剤及び帯電制御剤

【0057】上記の材料を実施例1と同様に処理を行い、以下の体積平均粒径のトナーを得得た。

イエロー：7.3μm

マゼンタ：7.6μm

シアン：7.4μm

ブラック：7.2μm

比較例1

結着樹脂A

(ポリオール樹脂：実施例3の結着樹脂Bで用いたものと同一組成、Mw：5000、Mn：10000、Mw/Mn：5.0、軟化点100℃)

ワックス

(パラフィンワックス：融点70℃)

着色剤及び帯電制御剤

【0059】上記の材料を実施例1と同様に処理を行い、以下の体積平均粒径のトナーを得得た。

イエロー：7.2μm

マゼンタ：7.8μm

シアン：7.9μm

ブラック：7.4μm

比較例2

結着樹脂A

(ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、テレフタル酸、コハク酸誘電体から合成されるポリエステル樹脂、Mw：8000、Mn：40000、Mw/Mn：2.0、軟化点105℃)

結着樹脂B

(ポリオール樹脂：実施例3の結着樹脂Bに用いたものと同一組成、Mw：92000、Mn：11000、Mw/Mn：8.4、軟化点120℃)

ワックス

(ポリプロピレンワックス：融点130℃)

着色剤及び帯電制御剤

【0061】上記の材料を実施例1と同様に処理を行い、以下の体積平均粒径のトナーを得得た。

イエロー：7.6μm

マゼンタ：7.5μm

シアン：7.7μm

ブラック：7.3μm

・・・50重量部

・・・5重量部

・・・実施例1と同じ

*さらに、実施例1と同様に処理を行い、各色トナー、さらに現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実施例1と同様の評価を行った。評価の結果を表1に示す。

【0058】

*10

・・・100重量部

・・・5重量部

・・・実施例1と同じ

*さらに、実施例1と同様に処理を行い、各色トナー、さらに現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実施例1と同様の評価を行った。評価の結果を表1に示す。

【0060】

※

・・・70重量部

・・・30重量部

・・・5重量部

・・・実施例1と同じ

さらに、実施例1と同様に処理を行い、各色トナー、さらに現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実施例1と同様の評価を行った。評価の結果を表1に示す。

【0062】

【表1-1】